

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-258868

(43)Date of publication of application : 16.09.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 03-220982

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.08.1991

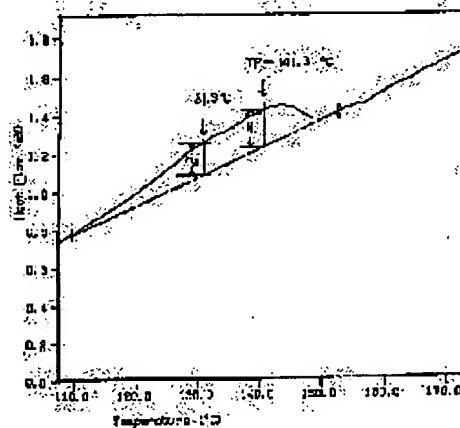
(72)Inventor : HAYAKAWA NAOKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the resin composition for the electrophotographic toner having both functions of a binder and a mold-releasing agent and enlarging a fixing temperature range and preventing troubles, such as void spots, at the time of successive copying cycles.

CONSTITUTION: The electrophotographic toner resin composition comprises a polypropylenic resin (1), a graft polymer (2) prepared by grafting styrenic or styrene-(meth)acrylic polymer chains to the resin (1), and a styrene-(meth) acrylic resin (3). This resin composition has a temperature(TP) indicating an endothermic peak between 139-160° C measured by the melting heat measurement method of DSC and a ratio of an endothermic peak height H2 at a temperature lower than TP by 10° C to the endothermic peak height H1 at TP (H2/H1) of 0.6-1.5, and the resin (1) is dispersed with an average particle diameter or 0.05-5 μ m.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Consist of following (1), (2), and (3), and it has an endothermic peak among 135-160 ** by heat-of-fusion measurement using DSC, When setting to H1 height of an endothermic at temperature (TP) which shows this endothermic peak and setting height of an endothermic at a temperature low 10 ** to H2 from (TP), A resin composition for electro photography toners which H2/H1 is 0.6-1.5, and is characterized by distributing in the state where (1) is the mean particle diameter of 0.05-5.0micro.
(1) A graft polymer (3) which has the structure in which a styrene system polymer chain or a styrene (meta) acrylic polymer chain carried out the graft to; softening temperature 135- 160 **
polypropylene resin (2); (1); styrene (meta) acrylic resin [Claim 2]Under existence of a peroxide system initiator (4), to a polypropylene resin (1) of 135-160 ** of softening temperatures. The graft polymerization of other vinyl monomers (C) is carried out by styrene system monomer (A) independence or styrene system monomer (A), an acrylic system monomer (B), and necessity, A manufacturing method of a resin composition for electro photography toners mixing (1) and styrene (meta) acrylic resin to this, and obtaining the constituent according to claim 1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a resin composition for electro photography toners, and a manufacturing method for the same. In detail, it is a binder for toners, and a constituent which has a function of a release agent, and is related with a resin composition for electro photography toners which gives wide fixing temperature width to a toner, and does not have troubles at the time of the continuation copy of a toner, such as generating of a white omission, and an image concentration fall, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]In electro photography, the method which uses a heating roller for the picture visualized with the toner being established is adopted widely. In this method, it is low that fixing temperature width is wide (it abbreviates to MF below), i.e., fixing lower limit temperature, and its high thing is [the temperature (it omits the following HO) from which the offset to a heat roll arises] desirable.

[0003]The method of adding polyolefine as a release agent (offset inhibitor) with a binder conventionally at the time of toner production, in order to fill such performance, The method of using polyolefine and the graft copolymer obtained from a vinyl monomer as a binder and release agent,

etc. are proposed (for example, JP,58-58664,B, JP,63-46414,B).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the method of adding polyolefine with a binder at the time of toner production. Distribution of the polyolefine in a toner is not enough and the mobility of a toner worsens, When a continuation copy is made, there is a problem of generating troubles, such as generating of a white omission and a fall of image concentration, when polyolefine and the graft copolymer obtained from a vinyl monomer are used, sufficient release effect is not acquired but there is a problem that fixing temperature width becomes narrow.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in order to obtain a resin composition for electro photography toners which can be made into a toner which does not generate troubles, such as generating of a white omission, and a fall of image concentration, even if fixing temperature width performs a continuation copy widely.

[0006]Namely, this invention Consist of following (1), (2), and (3), and it has an endothermic peak among 135-160 ** by heat-of-fusion measurement using DSC, When setting to H1 height of an endothermic at temperature (TP) which shows this endothermic peak and setting height of an endothermic at a temperature low 10 ** to H2 from (TP), Under resin composition for electro photography toners; which H2/H1 is 0.6-1.5, and is characterized by distributing in the state where (1) is the mean particle diameter 0.05-5.0micro, and existence of a peroxide system initiator (4), The graft polymerization of other vinyl monomers (C) is carried out to following (1) by styrene system monomer (A) independence or styrene system monomer (A), an acrylic system monomer (B), and necessity, It is a manufacturing method of a resin composition for electro photography toners mixing (1) and styrene (meta) acrylic resin to this, and obtaining the constituent according to claim 1.

(1); a graft polymer which has the structure in which a styrene system polymer chain or a styrene (meta) acrylic polymer chain carried out the graft to the softening temperature 135 - 160 ** polypropylene resin (2); (1).

(3); styrene (meta) acrylic resin [0007]In this invention, 135 ** - 160 ** of softening temperatures of a polypropylene system release agent (1) are usually 140 ** - 155 ** preferably. Release effect with it is not acquired. [the mobility of a toner bad / softening temperature / at less than 135 ** and] {

sufficient in a thing higher than 160 **] (1) can be obtained by carrying out heat degradation of the amount polypropylene resin of polymers at 300-450 ** etc.

[0008]When a styrene (meta) acrylic polymer chain is in this polymer (2) in this invention, this polymer chain makes other vinyl system monomers (C) a constituent by styrene system monomer (A), an acrylic system monomer (meta) (B), and necessity.

[0009]As a styrene system monomer (A), styrene, alkyl styrene (for example, alpha-methylstyrene, p-methylstyrene, etc.), these two or more sorts of concomitant use, etc. are mentioned. A thing desirable [among these] is styrene.

[0010](Meta) As an acrylic system monomer (B), Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, a carbon number of alkyl groups, such as stearyl (meta-) acrylate, -- alkyl (meta-) acrylate [of 1-18]; -- hydroxyethyl (meta-) acrylate. Hydroxyl content (meta) acrylate, such as hydroxypropyl (meta) acrylate; Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, amino group content (meta-) acrylate [, such as diethylaminoethyl (meta-) acrylate,]; -- nitrile group content (meta-) acrylic compound [, such as acrylonitrile,]; (meta-) -- acrylic acid, these two or more sorts of concomitant use, etc. can be mentioned. Things desirable [among these] are methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, acrylic acid (meta), and two or more sorts of these concomitant use.

[0011]As other vinyl monomers (C) which serve as a constituent as occasion demands, vinyl ester, an aliphatic hydrocarbon system vinyl monomer, polyfunctional monomer that has at least two double bonds, etc. are raised. Vinyl acetate and vinyl propionate are mentioned as vinyl ester, and butadiene etc. are mentioned as an aliphatic hydrocarbon system vinyl monomer. As polyfunctional monomer, aliphatic series system polyfunctional monomer, such as aromatic system polyfunctional monomer, such as divinylbenzene and divinyltoluene, ethylene glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, can be mentioned.

[0012]Based on weight of a styrene (meta) acrylic polymer chain, a styrene system monomer (A) quantity of each ingredient which constitutes a styrene (meta) acrylic polymer chain usually 50 % of the weight - less than 100 % of the weight, an acrylic system monomer (meta-) (B) usually exceeds 0 preferably 70 % of the weight - less than 100% of the weight - 50% of the weight, 0 is exceeded preferably and other vinyl system monomers (C) are 0 to 5 % of the weight preferably zero to 10% of

the weight -30% of the weight. On the other hand, in the case of a styrene system polymer chain, (A) is 95 to 100 % of the weight preferably 90 to 100% of the weight, and (C) is 0 to 5 % of the weight preferably zero to 10% of the weight.

[0013]Quantity of a polypropylene resin (1) which constitutes (2) is 1.0 to 20 % of the weight preferably 0.5 to 30% of the weight based on weight of (2).

[0014]Styrene (meta) acrylic resin (3) makes other same vinyl monomers (C) a constituent by the same styrene system monomer (A) as the above, same (meta) acrylic system monomer (B), and necessity.

[0015]Based on weight of (3), a styrene system monomer (A) quantity of each ingredient which constitutes (3) usually 50 to 95 % of the weight, 10 to 40 % of the weight and other vinyl system monomer are 60 to 90 % of the weight, and an acrylic system monomer (meta) (B) is usually 0 to 5 % of the weight zero to 10% of the weight five to 50% of the weight preferably.

[0016]Although a resin composition that a polypropylene resin (1) is only distributed by styrene (meta) acrylic resin, such as (3), has an endothermic peak among 135-160 °C by heat-of-fusion measurement by DSC, When (1) is more nearly roughly than 5.0 micro distributing with mean particle diameter and it makes it a toner, mobility generates troubles, such as a white omission, bad.

[0017]On the other hand, a resin composition that a graft polymer (2) is distributed by styrene (meta) acrylic resin, such as (3), Although 125-150 °C lower about 10 °C than a case where a polypropylene resin (1) is only distributed by styrene (meta) acrylic resin has an endothermic peak by measurement of the heat of fusion by DSC, When a polypropylene resin (1) which constitutes (2) is distributing at less than 0.05micro with mean particle diameter and makes it a toner, sufficient **** effect is not acquired.

[0018]A resin composition for electro photography toners which can be made into a toner which does not generate troubles, such as generating of a white omission, and a fall of image concentration, even if fixing temperature width made into the purpose of this invention performs a continuation copy widely, A weight ratio of a polypropylene resin which constitutes a graft polymer (2) to a polypropylene resin (1) is adjusted, When there is an endothermic peak between not less than 135 °C and 160 °C or less by heat-of-fusion measurement by DSC, and setting to TP temperature which shows an endothermic peak, setting endothermic height to H1 and setting endothermic height of a place low 10 °C to H2 from TP, it can obtain by setting a value of H2/H1 to 0.6-1.5. H2/H1 becomes

distribution in a constituent of this invention of a polypropylene resin (1) is bad, and poor [the mobility of a toner] easily by less than 0.6. When surpassing 1.5, the mold-release characteristic of a toner becomes insufficient. [0019]A value of H_2/H_1 becomes so large that a weight ratio of a polypropylene resin which constitutes a graft polymer (2) to a polypropylene resin (1) is high. a weight ratio [as opposed to / in order to set a value of H_2/H_1 to 0.6-1.5 / a polypropylene resin (1)] of a polypropylene resin which constitutes a graft polymer (2) -- usually -- 0.1-3.0 -- it chooses between 0.3-2.0 preferably.

[0020]When a process of a resin composition of this invention is illustrated, first a polypropylene resin (1), for example Toluene, After making it distribute in solvents, such as xylene, and heating at 100 °C - 200 °C, styrene system monomer (A) independence or (A), an acrylic system monomer (B), and necessity -- other vinyl monomers (C) -- a peroxide system initiator (4) (benzoyl peroxide.) Ditertiary-butyl peroxide, A solution of a polymer mixture which consists of a graft polymer (2) which has the structure in which a styrene (meta) acrylic polymer chain carried out the graft to (1), and styrene (meta) acrylic resin is obtained by performing a dropping polymerization with tertiary butylperoxy benzoate etc.

[0021]Quantity of a peroxide system initiator (4) used in order to compound a solution of the above-mentioned polymer mixture is usually 0.5 to 5 % of the weight preferably 0.2 to 10% of the weight based on weight of a generated polymer mixture.

[0022]Molecular weights of THF extractives of a generated polymer mixture are 5,000-200,000 in weight average molecular weight. A graft polymer can be classified by drying precipitation obtained by dissolving a polymer mixture in 5-times the amount toluene by weight to a polymer mixture, and dropping extractives into 10-times the amount acetone to toluene. Usually, based on weight of a polymer mixture, 2 to 60% of the weight of a graft polymer is obtained. An endothermic peak appears in 125-150 °C in heat-of-fusion measurement by DSC of a polymer mixture.

[0023]A resin composition of this invention can be obtained by mixing further a polypropylene resin (1) and styrene (meta) acrylic resin compounded separately in a solution of a polymer mixture obtained above, and distilling out a solvent.

[0024]Styrene system monomer (A) same with having used for weight average molecular weight

being usually 200,000-1 million, and styrene (meta) acrylic resin compounded separately creating said graft polymer (2), Other same vinyl monomers (C) can be obtained by polymerizing by same (meta) acrylic system monomer (B) and necessity using a polymerization initiator by arbitrary methods, such as solution polymerization, mass polymerization, suspension polymerization, and an emulsion polymerization. A content in a resin composition of styrene (meta) acrylic resin compounded separately is usually 10 to 40 % of the weight preferably five to 50% of the weight.

[0025]Thus, a weight percentage of each ingredient which constitutes an obtained resin composition, In propylene resin (1), a graft polymer (2) 0.5 to 10.0% 1 to 50%, Styrene (meta) acrylic resin (3) is 40 to 98% (quantity which added styrene (meta) acrylic resin compounded separately to styrene (meta) acrylic resin simultaneously generated at the time of graft polymerization).

[0026]Tg of a constituent of this invention is usually $40^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 70^{\circ}\text{C}$, and is $50^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 65^{\circ}\text{C}$ preferably. Preservability falls [Tg] at less than 40°C , and, in Tg, MF becomes high above 70°C . (A), (B) which constitute a kind of other vinyl monomers (C) and a ratio which are applied by a styrene monomer (A), an acrylic monomer (B), and necessity of using when carrying out the graft polymerization of the Tg, and styrene (meta) acrylic resin added separately, It can adjust by a kind and a ratio of (C) as occasion demands.

[0027]A number average molecular weight (Mn) measured by GPC of a constituent of this invention 2,000-20,000, Weight average molecular weight (Mw) is 50,000-500,000, and molecular weight distribution. In view of balance of HO and MF [which are displayed by a ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight and a number average molecular weight], it is [20 or more] preferred that it is 30 especially or more. A molecular weight and molecular weight distribution can be adjusted with polymerization conditions, such as polymerization temperature at the time of obtaining a polymer mixture which consists of the above (2) and (3), and quantity of an initiator (4), or a molecular weight and an addition of styrene (meta) acrylic resin which are added separately.

[0028]In a constituent of this invention, (1) is usually distributing in 0.05-micro [5.0] state with mean particle diameter. This mean particle diameter is observable with an electron microscope photograph. When mean particle diameter is less than 0.05micro, the mold-release characteristic of a toner worsens, and in exceeding 5.0 micro, the mobility of a toner worsens and it becomes easy to wake up image quality defects, such as a white omission.

[0029]To a constituent of this invention, polyethylene system resin, polyester system resin, polyamide system resin, etc. may be added as occasion demands for improvement in pigment dispersibility of a toner, or superiors for fixability.

[0030]When a formula of an electro photography toner using a resin composition of this invention is illustrated, based on toner weight, a resin composition of this invention usually 50 to 95%, publicly known coloring material (carbon black, iron black, benzidine yellow, and Quinacridone.) What 5 to 10% and magnetic powder (compounds, such as powder of ferromagnetic metal, such as iron, cobalt, and nickel, or magnetite, hematite, and a ferrite) usually contain respectively 0 to 50% in rhodamine B, phthalocyanine, etc. is mentioned.

[0031]In order to heighten a release effect further as an ingredient of a toner, less than 5% of low-molecular-weight polyolefine may be added. Various additive agents [electrification regulators (metal complex, Nigrosine, etc.), lubricant (polytetrafluoroethylene, fatty acid, its metal salt, or amide), etc.] can be included. Quantity of these additive agents is usually 0 to 5% based on toner weight.

[0032]If a process of an electro photography toner is illustrated, after carrying out the dry type blend of each above-mentioned ingredient, melt kneading is carried out, coarse grinding is carried out after that, it microatomizes using a jet pulverizer etc. eventually, and a toner is obtained by classifying further and considering it as a particle with a particle diameter of 5-20 microns. The obtained toner can also add hydrophobic colloidal silica impalpable powder if needed for fluid improvement.

[0033]It is mixed with carrier particles, such as iron powder, a glass bead, nickel powder, and a ferrite, if needed, and said electro photography toner is used as a developer of an electric latent image.

[0034]As a method established although base materials (paper, polyester film, etc.) are established and it is used for them, said electro photography toner can apply a publicly known hot calender roll fixing method.

[0035]

[Example]Although an example explains this invention further below, thereby, this invention is not limited. Each part expresses a weight section among an example. The passage of the following [measuring condition / of the heat of fusion by DSC], Device : PerkinElmer make 7 Series Thermal Analysis System measuring condition : The amount of samples according to JIS K 7122 : 20 mg of the conditions of the determination of molecular weight by GPC are as follows again.

Device : Product HLC made from Oriental soda-802A column : TSK gel GMH6 Two (product made from Oriental soda)

Measurement temperature : 40 ** sample solution : 0.5% of the weight of THF solution solution

injection rate : 200microl sensing device : A refractive index detector, in addition a molecular weight calibration curve are created using standard polystyrene.

[0036]the application-of-pressure reactor made from stainless steel of Example 12L -- polypropylene resin {Mitsubishi of 400 copies of xylene, and 145 ** of softening temperatures -- Transformation -- make -- after supplying screw call 660P}15 copy and carrying out the nitrogen purge of the inside of a container enough, temperature up is carried out to 170 ** under sealing. At this temperature, 800 copies of styrene, 120 copies of n-butyl acrylate, 80 copies of methylmethacrylates, The mixed liquor of ten copies of di-t-butyl peroxide was dropped over 4 hours, it held at 170 more ** for 1 hour, and the xylene solution of the graft polymer and the styrene (meta) acrylic resin mixture was obtained. The weight average molecular weight of the THF extractives of the generated polymer mixture is 11,000. 300 copies of resin (referred to as A-1.) of the weight average molecular weight 600,000 which used di-tertiary-butyl peroxy HEKISAHAI DORO terephthalate of five copies for 980 copies of solutions of the obtained polymer mixture, carried out suspension polymerization of 800 copies of styrene, and 200 copies of n-butyl acrylate to them, and obtained them separately in them, After adding 30 copies of polypropylene resins (screw call 660P) of 145 ** of softening temperatures and heating under xylene flowing back for 4 hours, xylene was distilled off and the resin composition R-1 of this invention was obtained. Tg of the resin composition R-1 is 62 **, a number average molecular weight is 5000 and weight average molecular weight is 150,000. When heat-of-fusion measurement by DSC was performed about the resin composition R-1, the temperature of the endothermic peak was 141 ** and the ratio (H2/H1) of the amount peak height of endothermics (H2) in 131 ** to endothermic peak height (H1) was 0.8 ([drawing 1](#)). When R-1 was observed with the electron microscope, a polypropylene resin (screw call 660P) is the mean particle diameter of about 0.5 micro. It was distributing ([drawing 2](#)).

[0037]the reaction vessel made from stainless steel of Example 22L -- polypropylene resin {Mitsubishi of 500 copies of toluene, and 152 ** of softening temperatures -- Transformation -- make -- screw call 550P}20 copy is supplied, temperature up is carried out to 110 ** under ordinary pressure, and

toluene is refluxed. The mixed liquor of 830 copies of styrene, 170 copies of 2-ethylhexyl acrylate, 5.0 copies of divinylbenzenes, and ten copies of benzoyl peroxide was dropped over 2 hours, it held at the temperature further for 1 hour, and the toluene solution of the graft polymer and the styrene acrylic resin mixture was obtained. The weight average molecular weight of the THF extractives of the generated polymer mixture was 150,000. After adding 30 copies of polypropylene regins (screw call 550P) of 152 ** of softening temperatures, and 100 copies of styrene acrylic resin (A-1) of the example 1 statement to 1480 copies of obtained toluene solutions and dissolving in them, toluene was distilled out and the resin composition R-2 of this invention was obtained. Tg of the resin composition R-2 is 62 **, a number average molecular weight is 9,000 and weight average molecular weight is 250,000. When DSC measurement was performed about the resin composition R-2, the temperature from which an endothermic peak serves as the maximum was 146 **, and the ratio (H2/H1) of the amount peak height of endothermics (H2) in 136 ** to endothermic peak height (H1) was 0.7. When R-2 was observed with the electron microscope, a release agent (screw call 550P) is the mean particle diameter of about 1.0 micro. It was distributing.

[0038]After supplying 400 copies of xylene, and 20 copies of polypropylene regins (screw call 550P) of 152 ** of softening temperatures to the application-of-pressure reactor made from stainless steel of Example 32L and carrying out the nitrogen purge of the inside of a container enough, temperature up is carried out to 170 ** under sealing. 900 copies of styrene, 100 copies of n-butyl acrylate, and the mixed liquor of 15 copies of di-t-butyl peroxide were dropped over 4 hours at this temperature, it held at 170 more ** for 1 hour, and the xylene solution of the graft polymer and the styrene acrylic resin mixture was obtained. The weight average molecular weight of the THF extractives of the polymer mixture generated at this time is 8,000. After adding 300 copies of styrene acrylic resin (A-1) given in Example 1, and 30 copies of polypropylene system release agents (screw call 550P) of 152 ** of softening temperatures to 980 copies of obtained xylene solutions and heating under xylene flowing back for 4 hours, xylene was distilled off and the resin composition R-3 of this invention was obtained. Tg of the resin composition R-3 is 59 **, a number average molecular weight is 4,000 and weight average molecular weight is 140,000. When heat-of-fusion measurement by DSC was performed about the resin composition R-3, the temperature of the endothermic peak was 146 **

and the ratio (H2/H1) of the amount peak height of endothermics (H2) in 136 ** to endothermic peak height (H1) was 0.7. When R-3 was observed with the electron microscope, the screw call 550P is the mean particle diameter of about 1.0 micro. It was distributing.

[0039]After supplying 400 copies of xylene to the application-of-pressure reactor made from stainless steel of the comparative example 12L and carrying out the nitrogen purge of the inside of a container enough, temperature up is carried out to 170 ** under sealing. 900 copies of styrene, 100 copies of n-butyl acrylate, and the mixed liquor of 15 copies of di-t-butyl peroxide were dropped over 4 hours at this temperature, it held at 170 more ** for 1 hour, and the xylene solution of styrene acrylic resin was obtained. The weight average molecular weight of the THF extractives of the resin generated at this time is 8,000. After adding 300 copies of styrene acrylic resin (A-1) given in Example 1, and 40 copies of polypropylene regins (screw call 660P) of 145 ** of softening temperatures to 980 copies of obtained resin solutions and heating under xylene flowing back for 4 hours, xylene was distilled off and the resin composition R-4 was obtained. Tg of the resin composition R-4 is 62 **, a number average molecular weight is 4,000 and weight average molecular weight is 150,000. When the heat of fusion by DSC was measured about the resin composition R-4, the temperature of the endothermic peak was 140 ** and the ratio (H2/H1) of the amount peak height of endothermics (H2) in 130 ** to endothermic peak height (H1) was 0.4. When R-4 was observed with the electron microscope, a release agent (screw call 660P) is the mean particle diameter of about 8 micro. It was distributing (drawing 3).

[0040]After supplying 400 copies of xylene, and 40 copies of polypropylene regins (screw call 660P) of 145 ** of softening temperatures to the application-of-pressure reactor made from stainless steel of the comparative example 22L and carrying out the nitrogen purge of the inside of a container enough, temperature up is carried out to 170 ** under sealing. 900 copies of styrene, 100 copies of n-butyl acrylate, and the mixed liquor of 15 copies of di-t-butyl peroxide were dropped over 4 hours at this temperature, it held at 170 more ** for 1 hour, and the xylene solution of the graft polymer and the styrene acrylic resin mixture was obtained. The weight average molecular weight of the THF extractives of the polymer generated at this time is 8,000. After adding 300 copies of styrene acrylic binders (A-1) given in Example 1 to 980 copies of obtained polymer solutions and heating under xylene flowing back for 4 hours, xylene was distilled off and the resin composition R-5 was obtained.

Tg of the resin composition R-5 is 62 **, a number average molecular weight is 4,000 and weight average molecular weight is 150,000. When the heat of fusion by DSC was measured about the resin composition R-5, the temperature which shows an endothermic peak was not for 140-160 ** but 131 **. When R-5 was observed with the electron microscope, the polypropylene resin (screw call 660P) was distributing with the mean particle diameter of about 0.02 micro.

[0041]91 copies of each of the one to example 1-3 of use, and example of comparison use 2 resin composition R-1 to R-5 -- carbon black {MA100 by Mitsubishi Kasei Corp.} -- seven copies, And after mixing homogenously two copies of electrification regulators (product SUPIRON black TRH made from the Hodogaya chemicals), kneading and a cooling thing were pulverized with the jet pulverizer with the twin screw extruder with an internal temperature of 150 **, it classified with the dispersion separator, and the toner T-1 to T-5 with a mean particle diameter of 12 micro was obtained.

[0042]The {EFV 200/300, and Nippon Flour Mills Co., Ltd. make} made from ferrite carrier 97 copy was mixed homogenously to three copies of each of the one to example 1-3 of examination, and example of comparative study 2 toner T-1 to T-5, and the fixing test was done using the commercial copying machine {BD-7720 by Toshiba Corp.}. Fluid evaluation was performed with the powder tester about T-1 to T-5. A test result is as having been shown in Table 1.

[0043]

[Table 1]

トナーに用いた					
	トナーNo.	樹脂組成物	MFT(℃)	HOT(℃)	流動性
試験例	T-1	R-1	130	220以上	E
	T-2	R-2	140	220以上	E
	T-3	R-3	130	220以上	E
比較試験例	T-4	R-4	135	220以上	P
	T-5	R-5	150	180	E

Notes

MFT; A toner. Heat roll temperature HOT when cold offset is carried out; Heat roll temperature

mobility when a toner carries out hot offset; the fluidity index was measured and evaluated using the powder tester by Hosokawa Micron CORP.

E Less than [more than more than fluidity-index 80G fluidity-index 70 80] P It turns out that the toner obtained from the result of the less than [fluidity-index 70] above with the resin composition of this invention excels [width / fixing temperature] in mobility widely compared with the conventional toner.

[0044]

[Effect of the Invention]Since fixing temperature width is wide by using the resin composition of this invention for the toner for electro photography and mobility is good, it can be considered as the toner which does not generate troubles, such as generating of a white omission, and a fall of image concentration, even if it performs a continuation copy.Since the release agent is already uniformly distributed when creating a toner using the constituent of this invention, the good toner of image quality can be obtained easily.

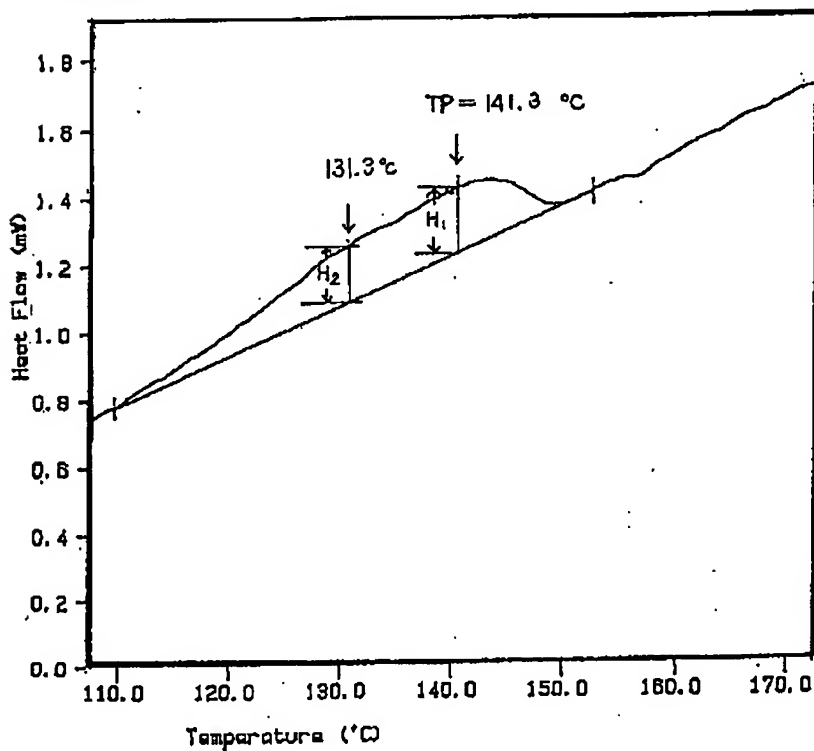
[Translation done.]

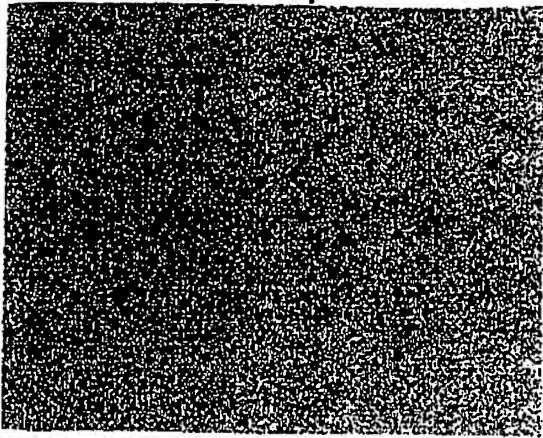
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

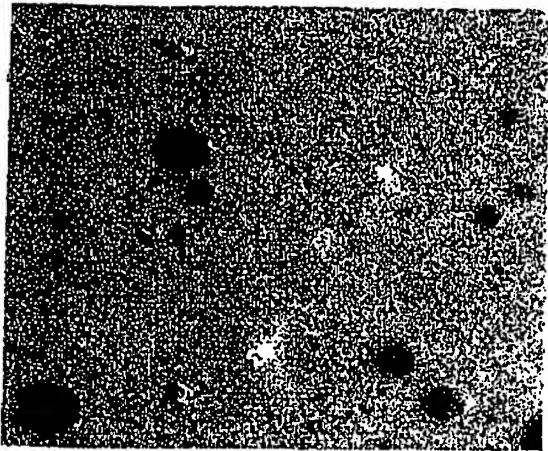
DRAWINGS

[Drawing 1][Drawing 2]



↔
10 μ

[Drawing 3]



↔
10 μ

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-258868

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/ 08

3 2 5

審査請求 有 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-220982

(22)出願日 平成3年(1991)8月5日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 早川 直樹

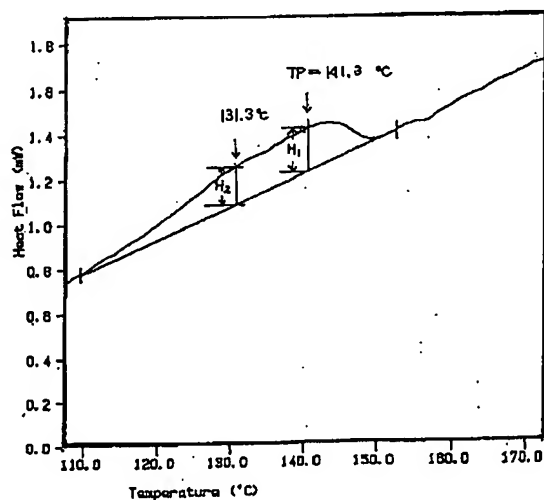
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真トナー用樹脂組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 バインダー兼離型剤の機能を有し、トナーに広い定着温度幅を与えると共に、連続コピー時に白抜け等のトラブルの発生がないような電子写真トナー用の樹脂組成物を得ること。

【構成】 ポリプロピレン系樹脂(1)、(1)にスチレン系またはスチレン(メタ)アクリル系ポリマー鎖がグラフトした構造のグラフト重合体(2)およびスチレン(メタ)アクリル系樹脂(3)からなり、DSCによる融解熱測定で139~160℃の間に吸熱ピークを示す温度(TP)があり、吸熱ピークの高さ(H1)と(TP)から10℃低い温度での吸熱の高さ(H2)との比(H2/H1)が0.6~1.5の間であり、(1)が平均粒径0.05~5μmの状態で分散している電子写真トナー用樹脂組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)、(2)および(3)からなり、DSCを用いた融解熱測定で135～160℃の間に吸熱ピークを有し、該吸熱ピークを示す温度(TP)における吸熱の高さをH1とし、(TP)から10℃低い温度における吸熱の高さをH2とすると、 $H2/H1$ が0.6～1.5であり、(1)が平均粒径0.05～5.0 μ の状態で分散していることを特徴とする電子写真トナー用樹脂組成物。

(1)；軟化点135～160℃のポリプロピレン系樹脂

(2)；(1)にスチレン系ポリマー鎖またはスチレン(メタ)アクリル系ポリマー鎖がグラフトした構造を有するグラフト重合体

(3)；スチレン(メタ)アクリル系樹脂

【請求項2】 パーオキサイド系開始剤(4)の存在下で、軟化点135～160℃のポリプロピレン系樹脂

(1)に、スチレン系モノマー(A)単独、またはスチレン系モノマー(A)および(メタ)アクリル系モノマー(B)および必要により他のビニルモノマー(C)をグラフト重合させ、これに(1)およびスチレン(メタ)アクリル系樹脂を混合して、請求項1記載の組成物を得ることを特徴とする電子写真トナー用樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真トナー用樹脂組成物およびその製造方法に関する。更に詳しくはトナー用バインダーと離型剤の機能を有する組成物であり、トナーに広い定着温度幅を与え、かつトナーの連続コピー時における、白抜けの発生や画像濃度低下等のトラブルのない電子写真トナー用樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真において、トナーで可視化された画像を定着するのにヒートローラーを用いる方式が広く採用されている。この方式において定着温度幅が広いこと、すなわち、定着下限温度(以下MFと略す)は低く、かつヒートロールへのオフセットの起こる温度(以下HOと略す)は高いことが望ましい。

【0003】 この様な性能を満たすため従来、トナー製造時にバインダーと共に離型剤(オフセット防止剤)としてポリオレフィンを添加する方法や、ポリオレフィンとビニルモノマーから得られるグラフト共重合体をバインダー兼離型剤として用いる方法などが提案されている(例えば特公昭58-58664、特公昭63-46414)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、トナー製造時にバインダーと共にポリオレフィンを添加する方

法では、トナー中におけるポリオレフィンの分散が十分でなくトナーの流動性が悪くなり、連続コピーをとると白抜けの発生や画像濃度の低下等のトラブルを発生するという問題点があり、ポリオレフィンとビニルモノマーから得られるグラフト共重合体を用いた場合は、十分な離型効果が得られず定着温度幅が狭くなるという問題点がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは定着温度幅が広くかつ、連続コピーを行っても白抜けの発生や画像濃度の低下等のトラブルを発生しないトナーとすることができると電子写真トナー用樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果本発明に到達した。

【0006】 すなわち本発明は 下記(1)、(2)および(3)からなり、DSCを用いた融解熱測定で135～160℃の間に吸熱ピークを有し、該吸熱ピークを示す温度(TP)における吸熱の高さをH1とし、(TP)から10℃低い温度における吸熱の高さをH2とすると、 $H2/H1$ が0.6～1.5であり、(1)が平均粒径0.05～5.0 μ の状態で分散していることを特徴とする電子写真トナー用樹脂組成物；並びに、パーオキサイド系開始剤(4)の存在下で、下記(1)に、スチレン系モノマー(A)単独、またはスチレン系モノマー(A)および(メタ)アクリル系モノマー(B)および必要により他のビニルモノマー(C)をグラフト重合させ、これに(1)およびスチレン(メタ)アクリル系樹脂を混合して、請求項1記載の組成物を得ることを特徴とする電子写真トナー用樹脂組成物の製造方法である。

(1)；軟化点135～160℃のポリプロピレン系樹脂

(2)；(1)にスチレン系ポリマー鎖またはスチレン(メタ)アクリル系ポリマー鎖がグラフトした構造を有するグラフト重合体。

(3)；スチレン(メタ)アクリル系樹脂

【0007】 本発明において、ポリプロピレン系離型剤(1)の軟化点は、通常135℃～160℃、好ましくは140℃～155℃である。軟化点が135℃未満ではトナーの流動性が悪く、160℃より高いものでは十分な離型効果が得られない。(1)は高分子量ポリプロピレン系樹脂を300～450℃で熱減成する等の方法により得ることができる。

【0008】 本発明において該重合体(2)中にスチレン(メタ)アクリル系ポリマー鎖がある場合、このポリマー鎖はスチレン系モノマー(A)、(メタ)アクリル系モノマー(B)および必要により他のビニル系モノマー(C)を構成成分とする。

【0009】 スチレン系モノマー(A)としてはスチレン、アルキルスチレン(たとえば α -メチルスチレン、p-メチルスチレンなど)、これら二種以上の併用などが

挙げられる。これらのうち好ましいものはスチレンである。

【0010】(メタ)アクリル系モノマー(B)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有(メタ)アクリレート；アクリロニトリルなどのニトリル基含有(メタ)アクリル化合物；(メタ)アクリル酸、これら二種以上の併用などを挙げることができる。これらのうち好ましいものはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸およびこれらの二種以上の併用である。

【0011】必要により構成成分となる他のビニルモノマー(C)としてはビニルエステル、脂肪族炭化水素系ビニルモノマー、少なくとも2個の二重結合を有する多官能モノマーなどがあげられる。ビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルが、脂肪族炭化水素系ビニルモノマーとしてはブタジエンなどが挙げられる。また多官能モノマーとしてはジビニルベンゼン、ジビニルトルエンなどの芳香族系多官能モノマーや、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレートなどの脂肪族系多官能モノマーを挙げることができる。

【0012】スチレン(メタ)アクリル系ポリマー鎖を構成する各成分の量はスチレン(メタ)アクリル系ポリマー鎖の重量に基づいてスチレン系モノマー(A)が通常50重量%~100重量%未満、好ましくは70重量%~100重量%未満、(メタ)アクリル系モノマー(B)が通常0を超え~50重量%、好ましくは0を超え~30重量%、他のビニル系モノマー(C)が0~10重量%、好ましくは0~5重量%である。一方、スチレン系ポリマー鎖の場合は、(A)が90~100重量%、好ましくは95~100重量%であり、(C)が0~10重量%、好ましくは0~5重量%である。

【0013】(2)を構成するポリプロピレン系樹脂(1)の量は(2)の重量に基づいて0.5~30重量%、好ましくは1.0~20重量%である。

【0014】スチレン(メタ)アクリル系樹脂(3)は前記と同様のスチレン系モノマー(A)と、同様の(メタ)アクリル系モノマー(B)と必要により同様の他のビニルモノマー(C)を構成成分とする。

【0015】(3)を構成する各成分の量は(3)の重

量に基づいてスチレン系モノマー(A)が通常50~95重量%、好ましくは60~90重量%、(メタ)アクリル系モノマー(B)が通常5~50重量%、好ましくは10~40重量%、他のビニル系モノマーが0~10重量%、好ましくは0~5重量%である。

【0016】ポリプロピレン系樹脂(1)が(3)などのスチレン(メタ)アクリル系樹脂に単に分散されているような樹脂組成物は、DSCによる融解熱測定で135~160℃の間に吸熱ピークがあるが、(1)が平均粒径で5.0μより大きく分散しており、トナーにした時に流動性が悪く白抜け等のトラブルを発生する。

【0017】一方、グラフト重合体(2)が(3)等のスチレン(メタ)アクリル系樹脂に分散されているような樹脂組成物は、DSCによる融解熱の測定で、ポリプロピレン系樹脂(1)が単にスチレン(メタ)アクリル系樹脂に分散されている場合よりも約10℃低い、125~150℃に吸熱ピークがあるが、(2)を構成するポリプロピレン系樹脂(1)が平均粒径で0.05μ未満で分散しており、トナーにした時に充分な離脱効果が得られない。

【0018】本発明の目的とする定着温度幅が広くかつ、連続コピーを行っても白抜けの発生や画像濃度の低下等のトラブルを発生しないトナーとすることができるような電子写真トナー用樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂(1)に対する、グラフト重合体(2)を構成するポリプロピレン系樹脂の重量比を調整し、DSCによる融解熱測定で135℃以上、160℃以下の間で吸熱ピークがあり、吸熱ピークを示す温度をTP、吸熱高さをH1とし、TPから10℃低いところの吸熱高さをH2とすると、H2/H1の値を0.6~1.5にすることにより得ることができる。H2/H1が0.6未満ではポリプロピレン系樹脂(1)の本発明の組成物中での分散が悪く、トナーの流動性が不良となりやすい。また1.5をこえるときはトナーの離脱性が不充分となる。

【0019】H2/H1の値はポリプロピレン系樹脂(1)に対する、グラフト重合体(2)を構成するポリプロピレン系樹脂の重量比が高いほど大きくなる。H2/H1の値を0.6~1.5とするために、ポリプロピレン系樹脂(1)に対する、グラフト重合体(2)を構成するポリプロピレン系樹脂の重量比は通常0.1~3.0、好ましくは0.3~2.0の間で選択する。

【0020】本発明の樹脂組成物の製法を例示すると、例えばまず、ポリプロピレン系樹脂(1)をトルエン、キシレン等の溶剤中に分散させ、100℃~200℃に加熱した後、スチレン系モノマー(A)単独、または(A)および(メタ)アクリル系モノマー(B)および必要により他のビニルモノマー(C)をパーオキサイド系開始剤(4)(ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ターシャリーブチルパー

オキシベンゾエート等)とともに滴下重合を行うことにより(1)にスチレン(メタ)アクリル系ポリマー鎖がグラフトした構造を有するグラフト重合体(2)とスチレン(メタ)アクリル系樹脂とからなる重合体混合物の溶液を得る。

【0021】上記重合体混合物の溶液を合成するために用いるパーオキサイド系開始剤(4)の量は生成した重合体混合物の重量に基づいて通常0.2~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0022】生成した重合体混合物のTHF可溶分の分子量は重量平均分子量で5,000~20万である。重合体混合物を重合体混合物に対し重量で5倍量のトルエンに溶解し、可溶分をトルエンに対し10倍量のアセトン中に滴下し、得られた沈澱を乾燥することによりグラフト重合体を分別することができる。通常、重合体混合物の重量に基づき2~60重量%のグラフト重合体得られる。また重合体混合物のDSCによる融解熱測定で125~150℃に吸熱ピークが現れる。

【0023】本発明の樹脂組成物は上記で得られた重合体混合物の溶液にさらにポリプロピレン系樹脂(1)および、別途合成したスチレン(メタ)アクリル系樹脂を混合し、溶剤を溜去することにより得ることができる。

【0024】別途合成したスチレン(メタ)アクリル系樹脂は通常重量平均分子量が20万~100万であり、前記グラフト重合体(2)を作成するのに用いたのと同様のスチレン系モノマー(A)と、同様の(メタ)アクリル系モノマー(B)と必要により同様の他のビニルモノマー(C)を、重合開始剤を使用して溶液重合、塊状重合、懸濁重合および乳化重合などの任意の方法で重合して得ることができる。また別途合成したスチレン(メタ)アクリル系樹脂の樹脂組成物中の含量は通常5~50重量%、好ましくは10~40重量%である。

【0025】この様にして得られた樹脂組成物を構成する各成分の重量割合は、プロピレン系樹脂(1)が0.5~10.0%、グラフト重合体(2)が1~50%、スチレン(メタ)アクリル系樹脂(3)が40~98%(グラフト重合時に同時に生成するスチレン(メタ)アクリル系樹脂に別途合成したスチレン(メタ)アクリル系樹脂を加えた量)である。

【0026】本発明の組成物のT_gは通常40℃≤T_g≤70℃であり、好ましくは50℃≤T_g≤65℃である。T_gが40℃未満では保存性が低下し、T_gが70℃以上ではMFが高くなる。T_gはグラフト重合の際に用いるスチレンモノマー(A)、アクリルモノマー(B)および必要により加えられる他のビニルモノマー(C)の種類や比率および別途加えるスチレン(メタ)アクリル系樹脂を構成する(A)、(B)、必要により(C)の種類や比率で調整することができる。

【0027】本発明の組成物のGPCで測定される数平均分子量(M_n)は2,000~2万、重量平均分子量

(M_w)は5万~50万、分子量分布[重量平均分子量と数平均分子量の比率(M_w/M_n)で表示される]はH₂OとMFのバランスからみて、20以上、特に30以上であることが好ましい。分子量、分子量分布は上記(2)と(3)からなる重合体混合物を得る際の重合温度、開始剤(4)の量等の重合条件や別途添加するスチレン(メタ)アクリル系樹脂の分子量および添加量で調整できる。

【0028】本発明の組成物中には(1)が平均粒径で通常0.05~5.0μmの状態で分散している。この平均粒径は電子顕微鏡写真で観察することができる。平均粒径が0.05μm未満の場合にはトナーの離型性が悪くなり、5.0μmを超える場合にはトナーの流動性が悪くなり白抜け等の画質不良をおこしやすくなる。

【0029】本発明の組成物にはトナーの顔料分散性向上や定着性向上等のために必要によりポリエチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等を添加してもよい。

【0030】本発明の樹脂組成物を用いた電子写真トナーの処方例を示すと、トナー重量に基いて本発明の樹脂組成物が通常50~95%、公知の着色材料(カーボンブラック、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンなど)が通常5~10%および磁性粉(鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)が通常0~50%各々含有するものが挙げられる。

【0031】トナーの成分としてさらに離型効果を高めるために5%以内の低分子量ポリオレフィンを添加してもよい。またさらに種々の添加剤[荷電調整剤(金属錯体、ニグロシンなど)、滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど)を含むことができる。これらの添加剤の量はトナー重量に基づいて通常0~5%である。

【0032】電子写真トナーの製法を例示すると上記各成分を乾式ブレンドした後、熔融混練し、その後粗粉碎し、最終的にジェット粉砕機などを用いて微粒化し、さらに分級して粒径5~20ミクロンの微粒とすることによりトナーが得られる。得られたトナーは流動性向上のために必要に応じ、疎水性コロイダルシリカ微粉末を添加することもできる。

【0033】前記電子写真トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリアー粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。

【0034】前記電子写真トナーは支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着され使用されるが定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法が適用できる。

【0035】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明する

が、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中、部はいずれも重量部を表す。DSCによる融解熱の測定条件は以下のとおり、

装置 : パーキンエルマー製 7Series Thermal Analysis System

測定条件 : J I S K 7122 に従う

サンプル量 : 20mg

またGPCによる分子量測定の条件は以下のとおりである。

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A

カラム : TSK gel GMH6 2本

(東洋曹達製)

測定温度 : 40℃

試料溶液 : 0.5重量%のTHF溶液

溶液注入量 : 200μl

検出装置 : 屈折率検出器

なお分子量較正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成。

【0036】実施例1

2Lのステンレス製加圧反応器にキシレン400部と軟化点145℃のポリプロピレン系樹脂〔三洋化成(株)製、ビスコール660P〕15部を投入し、容器内を十分窒素置換した後、密閉下で170℃まで昇温する。この温度でスチレン800部、n-ブチルアクリレート120部、メチルメタアクリレート80部、ジ-t-ブチルパーオキサイド10部の混合液を4時間かけて滴下し、さらに170℃で1時間保持し、グラフト重合体、スチレン(メタ)アクリル系樹脂混合物のキシレン溶液を得た。生成した重合体混合物のTHF可溶分の重量平均分子量は11,000である。得られた重合体混合物の溶液980部に、別途スチレン800部、n-ブチルアクリレート200部を5部のジ-ターシャリーブチルパーオキシーヘキサハイドロテレフタレートを用い懸濁重合して得た重量平均分子量60万の樹脂(A-1とする。)300部と、軟化点145℃のポリプロピレン系樹脂(ビスコール660P)30部を加え、キシレン還流下で4時間加熱した後、キシレンを留去して本発明の樹脂組成物R-1を得た。樹脂組成物R-1のT_gは62℃であり、数平均分子量は5000、重量平均分子量は15万である。樹脂組成物R-1についてDSCによる融解熱測定を行ったところ、吸熱ピークの温度は141℃であり、吸熱ピーク高さ(H₁)に対する131℃での吸熱量ピーク高さ(H₂)の比(H₂/H₁)は0.8であった(図1)。またR-1を電子顕微鏡により観察したところポリプロピレン系樹脂(ビスコール660P)が平均粒径約0.5μmで分散していた(図2)。

【0037】実施例2

2Lのステンレス製反応容器にトルエン500部と軟化点152℃のポリプロピレン系樹脂〔三洋化成(株)製、ビスコール550P〕20部を投入し常圧下で1

0℃まで昇温しトルエンを還流させる。スチレン830部、2-エチルヘキシルアクリレート170部、ジビニルベンゼン5.0部とベンゾイルパーオキサイド10部の混合液を2時間かけて滴下し、さらに同温度で1時間保持しグラフト重合体、スチレン・アクリル系樹脂混合物のトルエン溶液を得た。生成した重合体混合物のTHF可溶分の重量平均分子量は15万であった。得られたトルエン溶液1480部に軟化点152℃のポリプロピレン系樹脂(ビスコール550P)30部と実施例1記載のスチレンアクリル系樹脂(A-1)100部を加え、溶解したのちトルエンを溜去して本発明の樹脂組成物R-2を得た。樹脂組成物R-2のT_gは62℃であり、数平均分子量は9,000、重量平均分子量は25万である。樹脂組成物R-2についてDSC測定を行ったところ、吸熱ピークが最大となる温度は146℃であり、吸熱ピーク高さ(H₁)に対する136℃での吸熱量ピーク高さ(H₂)の比(H₂/H₁)は0.7であった。またR-2を電子顕微鏡により観察したところ離型剤(ビスコール550P)が平均粒径約1.0μmで分散していた。

【0038】実施例3

2Lのステンレス製加圧反応器にキシレン400部と軟化点152℃のポリプロピレン系樹脂(ビスコール550P)20部を投入し、容器内を十分窒素置換した後、密閉下で170℃まで昇温する。この温度でスチレン900部、n-ブチルアクリレート100部、ジ-t-ブチルパーオキサイド15部の混合液を4時間かけて滴下し、さらに170℃で1時間保持し、グラフト重合体、スチレン・アクリル系樹脂混合物のキシレン溶液を得た。このとき生成した重合体混合物のTHF可溶分の重量平均分子量は8,000である。得られたキシレン溶液980部に実施例1に記載のスチレンアクリル系樹脂(A-1)300部と、軟化点152℃のポリプロピレン系離型剤(ビスコール550P)30部を加え、キシレン還流下で4時間加熱した後、キシレンを留去して本発明の樹脂組成物R-3を得た。樹脂組成物R-3のT_gは59℃であり、数平均分子量は4,000、重量平均分子量は14万である。樹脂組成物R-3についてDSCによる融解熱測定を行ったところ、吸熱ピークの温度は146℃であり、吸熱ピーク高さ(H₁)に対する136℃での吸熱量ピーク高さ(H₂)の比(H₂/H₁)は0.7であった。またR-3を電子顕微鏡により観察したところビスコール550Pが平均粒径約1.0μmで分散していた。

【0039】比較例1

2Lのステンレス製加圧反応器にキシレン400部を投入し、容器内を十分窒素置換した後、密閉下で170℃まで昇温する。この温度でスチレン900部、n-ブチルアクリレート100部、ジ-t-ブチルパーオキサイド15部の混合液を4時間かけて滴下し、さらに170℃

で1時間保持しスチレン・アクリル系樹脂のキシレン溶液を得た。このとき生成した樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量は8,000である。得られた樹脂溶液980部に実施例1に記載のスチレンアクリル系樹脂(A-1)300部と、軟化点145℃のポリプロピレン系樹脂(ビスコール660P)40部を加え、キシレン還流下で4時間加熱した後、キシレンを留去して樹脂組成物R-4を得た。樹脂組成物R-4のTgは62℃であり、数平均分子量は4,000、重量平均分子量は15万である。樹脂組成物R-4についてDSCによる融解熱の測定を行ったところ、吸熱ピークの温度は140℃であり、吸熱ピーク高さ(H1)に対する130℃での吸熱量ピーク高さ(H2)の比(H2/H1)は0.4であった。またR-4を電子顕微鏡により観察したところ離型剤(ビスコール660P)は平均粒径約8μで分散していた(図3)。

【0040】比較例2

2Lのステンレス製加圧反応器にキシレン400部と軟化点145℃のポリプロピレン系樹脂(ビスコール660P)40部を投入し、容器内を十分窒素置換した後、密閉下で170℃まで昇温する。この温度でスチレン900部、n-ブチルアクリレート100部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド15部の混合液を4時間かけて滴下し、さらに170℃で1時間保持し、グラフト重合体、スチレン・アクリル系樹脂混合物のキシレン溶液を得た。このとき生成したポリマーのTHF可溶分の重量平均分子量は8,000である。得られたポリマー溶液980部

に実施例1に記載のスチレンアクリル系バインダー(A-1)300部を加え、キシレン還流下で4時間加熱した後、キシレンを留去して樹脂組成物R-5を得た。樹脂組成物R-5のTgは62℃であり、数平均分子量は4,000、重量平均分子量は15万である。樹脂組成物R-5についてDSCによる融解熱の測定を行ったところ、吸熱ピークを示す温度は140~160℃の間ではなく、131℃であった。R-5を電子顕微鏡により観察したところポリプロピレン系樹脂(ビスコール660P)が平均粒径約0.02μで分散していた。

【0041】使用例1~3および比較使用例1~2

樹脂組成物R-1~R-5の各々91部にカーボンブラック{三菱化成(株)製 MA100}7部、及び荷電調整剤(保土谷化学製 スピロンブラックTRH)2部を均一混合した後、内温150℃の二軸押出機で混練、冷却物をジェット粉砕機で微粉砕し、デイスパーションセパレータで分級し平均粒径12μのトナーT-1~T-5を得た。

【0042】試験例1~3および比較試験例1~2

トナーT-1~T-5のそれぞれ3部にフェライトキャリア{EFV 200/300、日本製粉(株)製}97部を均一混合し、市販複写機{(株)東芝製BD-7720}を用いて定着テストを行った。またT-1~T-5についてパウダーテスターにより流動性の評価を行った。テスト結果は表1に示した通りである。

【0043】

【表1】

トナーに用いた					
	トナーNo.	樹脂組成物	MFT(℃)	HOT(℃)	流動性
試験例	T-1	R-1	130	220以上	E
	T-2	R-2	140	220以上	E
	T-3	R-3	130	220以上	E
比較試験例	T-4	R-4	135	220以上	P
	T-5	R-5	150	180	E

注)

MFT: トナーがコールドオフセットした時のヒートロール温度

HOT: トナーがホットオフセットした時のヒートロール温度

流動性: ホソカワミクロン社製パウダーテスターを用いて流動性指数を測定し評価した。

E 流動性指数80以上

G 流動性指数70以上80未満

P 流動性指数70未満

上記の結果から本発明の樹脂組成物で得られたトナーが、従来のトナーに比べて定着温度幅が広くかつ流動性に優れていることがわかる。

【0044】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物を電子写真用トナーに用いることにより定着温度幅が広くかつ、流動性がよいので、連続コピーを行っても白抜けの発生や画像濃度の低下等のトラブルを発生しないトナーとすることがで

きる。また本発明の組成物を用いてトナーを作成する場合、離型剤がすでに均一に分散されているので、画質の良いトナーを容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た本発明の樹脂組成物 R-1 の DSC による融解熱測定チャートである。

【図2】実施例1で得た本発明の樹脂組成物 R-1 の

電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例1で得た比較の樹脂組成物 R-4 の電子顕微鏡写真である。

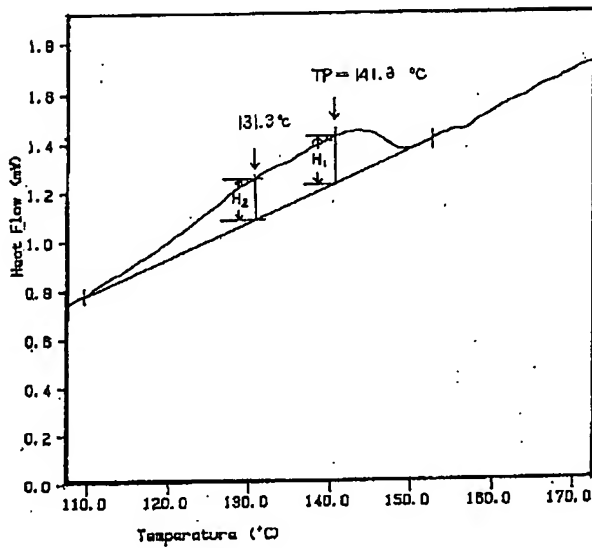
【符号の説明】

TP 吸熱ピークの温度 = 141℃

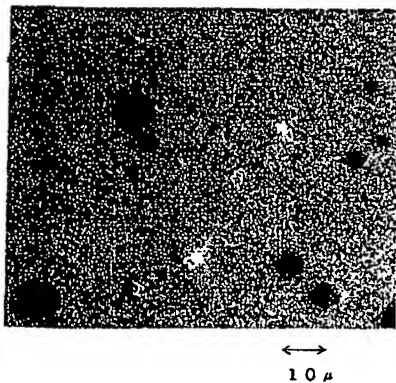
H1 TP (141℃) における吸熱高さ

H2 TP-10℃ (131℃) における吸熱高さ

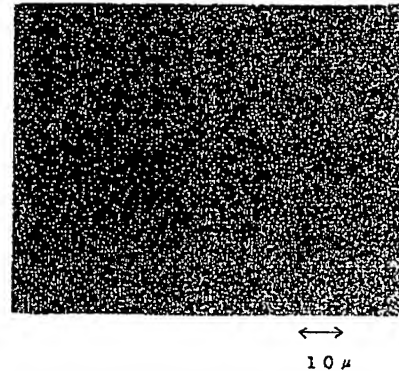
【図1】



【図3】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年7月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た本発明の樹脂組成物 R-1 の DSC による融解熱測定チャートである。

【図2】実施例1で得た本発明の樹脂組成物 R-1 の粒子構造を表した電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例1で得た樹脂組成物 R-4 の粒子構造を

表した電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

TP 吸熱ピークの温度=141℃

H1 TP (141℃) における吸熱高さ

H2 TP-10℃ (131℃) における吸熱高さ